

На правах рукописи

АНОХИНА Ольга Константиновна

**ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА**

Специальность:

03.00.16 - Экология

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

КАЗАНЬ – 2004

Работа выполнена на кафедре прикладной экологии экологического факультета Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина» и ФГНУ Тат.отделения ГосНИОРХ, г. Казань

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Венера Зиннатовна Латыпова

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Герман Константинович Будников

кандидат химических наук,
Валентина Исаевна Сафарова

Ведущее учреждение: Казанский государственный
технологический университет
им. С.М. Кирова

Защита диссертации состоится "23" ноября 2004 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного Совета Д 212.081.19 при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, отдел аспирантуры.

Автореферат разослан "22" октября 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
доктор химических наук, профессор

Г.А. Евтюгин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Тенденция к расширению применения синтетических химических соединений и их введение в биогеохимические миграционные циклы и трофические цепи в количествах и соотношениях, не свойственных сложившемуся «геохимическому гомеостазу» экосистем, диктует поиск подходов, позволяющих оценивать потенциальный риск их поступления в конечные водоемы стока и накопления в донных отложениях до опасных для функционирования водной экосистемы уровней.

Донные отложения, образующиеся в результате седиментации взвешенного в воде материала и его взаимодействия с водной фазой, играют ведущую роль в формировании химического состава водоемов. Являясь конечным звеном стока веществ и интегрируя геохимические особенности водосбора, они представляют собой сложную многокомпонентную систему, которая в зависимости от условий, сложившихся в водоеме, и сорбционных свойств отложений может быть либо источником поступления химических соединений из донных отложений в толщу воды, либо их аккумулятором. К числу приоритетных загрязняющих веществ донных отложений относятся тяжелые металлы и соединения органического происхождения (пестициды, нефтепродукты и т.д.). Если детоксикация органических загрязняющих веществ происходит, главным образом, за счет микробиологического разложения в донных отложениях, то металлы лишь перераспределяются по различным экзотопам, включаясь в миграционные циклы, аккумулируясь в различных компонентах экосистем, в том числе в гидробионтах; при этом донные отложения значительно обогащены металлами по сравнению с водной толщей (Строганов, 1976; Филенко, 1976). Высокая динамичность химического состава донных отложений и их потенциальная опасность для водной экосистемы во многом определяется распределением соединений химических элементов в гранулометрическом спектре донных отложений и в системе вода – донные отложения - взвешенное вещество - макрозообентос.

Отсутствие однозначного решения вопроса о роли донных отложений в процессах самоочищения и предельно допустимых нагрузках загрязняющих веществ на водоем, увязанных с емкостью осадков, отчасти обусловлено недостаточной разработанностью общепринятых единых подходов к анализу проб донных отложений, интерпретации результатов с учетом гранулометрического состава осадков, подходов к нормированию качества донных отложений.

Хотя в России и предусмотрен контроль состава донных отложений водных систем в рамках Единой Государственной системы мониторинга за состоянием окружающей среды, он вряд ли может быть эффективным при отсутствии нормативов содержания загрязняющих веществ в составе донных отложений как среды депонирования загрязняющих веществ и наиболее опасного компонента водной экосистемы. Существующие в литературе подходы к экологическому нормированию содержания загрязняющих веществ в донных отложениях, как правило, руководствуются целью, на которую они ориентированы: охрана здоровья человека, сохранение дикой природы, восстановление и оздоровление загрязненных участков, а также масштабом воздействия (национальные, региональные нормативы или локальные, привязанные к одному конкретному месту,

например, выпуску очистных сооружений). Разработаны некоторые региональные нормативы содержания ряда токсикантов в донных отложениях различных пресноводных водоемов мира с применением разных критериев: фоновые концентрации (Persaud et.al., 1993); интервалы (либо предельные уровни) соответствующего негативного воздействия на гидробионтов (Long and Morgan, 1991; Ingersoll et.al., 1996; Cubbage et.al., 1997); равновесное распределение загрязняющего вещества (Di Toro et.al., 1991; Van Der Kooij et.al., 1991; NYSDEC, 1994; EPA, 1997a; Wepener, 2000). В России подобные работы находятся в начальной стадии, можно отметить лишь единичные попытки разработки экологических нормативов содержания индивидуальных соединений в донных отложениях с использованием геохимического (Фрумин, 1998; Бреховских и др., 2002; Даувальтер, 2001) и токсикологического (Петрова, 1998; Степанова, 1999; Томилина, 2000; Михайлова, 2001) подходов.

В целом следует признать отсутствие подходов, позволяющих устанавливать нормативы качества донных отложений, которые могли бы войти в единую систему нормативов для включения их в стратегию охраны водных и биологических ресурсов в региональном масштабе. В связи с этим одной из чрезвычайно актуальных задач в области экологического нормирования является поиск подходов к установлению стандартов качества донных отложений как важного фактора риска для водной экосистемы и включению их в стратегию управления качеством природных вод.

В связи с этим **целью** данной работы явилось развитие подходов к экологическому нормированию качества донных отложений водохранилищ в условиях химического загрязнения и определение предельно допустимых уровней содержания ряда токсикантов органического и неорганического происхождения в донных отложениях Куйбышевского водохранилища.

Задачи исследования:

1. На основе анализа информативности результатов методов (геохимический, биогеохимический или экспериментально-расчетный, токсикологический) к экологическому нормированию содержания загрязняющих веществ в донных отложениях модифицировать их применительно к водным объектам замедленного стока.
2. Охарактеризовать сорбционные свойства и классифицировать донные отложения Куйбышевского водохранилища с привлечением методов математической статистики, провести районирование и анализ тенденций распределения осадков по акватории водохранилища по типам.
3. Определить валовое содержание металлов (Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Cd, Co, Hg и Mn), As и ряда органических токсикантов (нефтепродукты, ДДТ и его метаболиты, ГХЦГ, алдрин, гексахлорбензол, бенз(а)пирен) в пробах донных отложений Куйбышевского водохранилища.
4. Количественно описать взаимосвязь между содержанием в пробах донных отложений химических элементов и параметрами их сорбционной способности, а также содержанием в них Fe и Mn для обоснования преобладающих процессов формирования элементного состава исследованных донных отложений.

5. Исследовать взаимосвязь между содержанием ряда химических элементов в донных отложениях разных типов с различными сорбционными свойствами (пески и илы) и аккумуляцией токсикантов бентосными организмами в условиях натурных экспериментов и лабораторного моделирования.

6. С использованием предложенного в работе подхода рассчитать региональные нормативы предельно допустимых уровней содержания органических и неорганических токсикантов в донных отложениях Куйбышевского водохранилища с различными сорбционными свойствами.

7. Оценить уровень загрязнения донных отложений Куйбышевского водохранилища относительно рассчитанных региональных нормативов предельно допустимых уровней содержания органических и неорганических токсикантов; охарактеризовать пространственное распределение химического загрязнения.

Данная работа выполнена на кафедре прикладной экологии Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина (КГУ) и ФГНУ Татарского отделения ГосНИОРХ (ФГНУ ГосНИОРХ) в рамках госбюджетной темы "Развитие теоретических и прикладных основ экологического мониторинга", № ГР 01.98.0006937, код ГАСНТИ 87.43.21; а также Программы приоритетных направлений развития науки в Республике Татарстан на 2001-2005 годы по направлению "Экологическая безопасность" (грант № 09-9.3-89/2000-Ф).

Научная новизна. С привлечением методов кластерного и дискриминантного анализа впервые показано, что донные отложения Куйбышевского водохранилища могут быть в первом приближении подразделены по наиболее значимому признаку (содержание 50 мкм фракции) на два типа (песчаные, илистые) с различными сорбционными свойствами, определяющими биодоступность депонированных токсикантов.

Впервые в условиях натурных экспериментов и лабораторного моделирования выявлена тенденция повышенного накопления металлов (Zn, Cu, Pb, Ni, Co и Cr) бентосными организмами, обитающими в песчаных донных отложениях, по сравнению с обитающими в илах.

С использованием метода многопараметровых корреляционных зависимостей выделены преобладающие процессы связывания каждого из исследованных элементов (Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Cr и Hg) в донных отложениях обоих типов и оценены факторы риска вторичного загрязнения воды.

Предлагаемый в данной работе подход к экологическому нормированию качества донных отложений водохранилищ в условиях химического загрязнения положен в основу определения региональных предельно допустимых уровней содержания органических и неорганических загрязняющих веществ отдельно для песчаных и илистых донных отложений Куйбышевского водохранилища.

Практическая значимость. Полученные в работе данные об уровне загрязнения донных отложений Куйбышевского водохранилища тяжелыми металлами, хлорорганическими пестицидами и нефтепродуктами разного состава, об актуальных зонах акватории водохранилища и рассчитанные региональные допустимые уровни содержания загрязняющих веществ в донных отложениях водохранилища разных типов переданы в Минэкологии и природных ресурсов

Республики Татарстан для целей предварительной, ориентировочной оценки степени загрязнения донных отложений, для установления приоритетности задач при эколого-токсикологической экспертизе отдельных участков Куйбышевского водохранилища, расчета допустимых нагрузок на водный объект и принятия управленческих решений по ликвидации очагов повышенного загрязнения.

Результаты данной работы использованы при составлении электронной эколого-водохозяйственной карты Куйбышевского водохранилища (тематический слой «Донные отложения») по заданию Министерства природных ресурсов России (№ АК-41-04/22 от 18.05.2002).

Отдельные разделы диссертационной работы используются при чтении общепрофессиональных курсов "Экологический мониторинг" и "Экологическая токсикология" и спецкурса «Геохимический мониторинг» для студентов экологического факультета Казанского государственного университета по специальности 013100 – экология.

На защиту выносятся следующие положения:

- Предложенный в работе комплексный подход, основанный на закономерностях перераспределения исследованных токсикантов в системе вода – взвешенное вещество - донные отложения - биота и токсикологических данных пригоден для регионального нормирования содержания органических и неорганических токсикантов в составе донных отложений водоемов замедленного стока.

- Донные отложения Куйбышевского водохранилища в первом приближении подразделяются на два типа с различными сорбционными свойствами. В донных отложениях с низкой сорбционной способностью (песчаных) степень аккумуляции металлов донной фауной, определенная в условиях натурального эксперимента и лабораторного моделирования, выше, нежели в илистых.

- Преобладающий механизм связывания каждого элемента (Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Cd, Co и Hg) донными отложениями, зависящий от их типа и природы металла, предопределяет опасность вторичного загрязнения воды металлами: Cu, Zn, Pb, Cr, Co и Hg (в илах) при увеличении содержания в воде органических комплексообразователей, а также Cd, Ni, Cr, Cu, Co (в илах) и Cd, Ni, Cr, Cu, Co, Pb, Zn, Hg (в песках) при снижении pH в поровой воде.

- Неравномерное распределение химических элементов в донных отложениях Куйбышевского водохранилища связано с общей тенденцией увеличения содержания их валовых форм при переходе от песков к илам, с формированием локальных техногенных аномалий с высоким (относительно геохимического фона) содержанием элементов, а также некоторыми особенностями геохимической провинции Волго-Камского региона.

- Определенные с использованием предложенного в работе подхода пороговые значения содержания органических и неорганических токсикантов в донных отложениях носят региональный характер и могут быть встроены в общую систему эколого-токсикологических нормативов качества водных и рыбных ресурсов.

Личный вклад автора. Отбор, подготовка и анализ проб воды, донных отложений и биотических компонентов, выполнение экспериментов, статистическая обработка полученных результатов, их обобщение и формулирование выводов на их основе проведены лично автором. Соавторами работы являются

научные руководители, сотрудники КГУ (О.Г. Яковлева, Л.Б. Назарова), ФГНУ ГосНИОРХ (Р.Г. Таиров, Л.К. Говоркова), принявшие участие в экспедиционных выездах и в обсуждении результатов, которым автор приносит свою благодарность. Анализ ряда органических токсикантов проводили на базе лабораторий ИОФХ КНЦ РАН и ФГУ "Станция защиты растений" по РТ, руководству которых (Ю.Я. Ефремов, Г.А. Полях) автор приносит благодарность.

Публикации. Основные результаты работы изложены в 12 работах, в т.ч. 3 статьях и 9 тезисах докладов на Всероссийских и региональных конференциях.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на Международной научной конференции «Малые реки: Современное экологическое состояние, актуальные проблемы» (Тольятти, 2001), на 8 съезде гидробиологического общества РАН (Калининград, 2001), конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты функционирования водных экосистем: проблемы и перспективы гидробиологии и ихтиологии в 21 в.» (Саратов, 2001), Всероссийской научно-практической конференции «Биоразнообразие и биоресурсы Среднего Поволжья и сопредельных территорий» (Казань, 2002), Всероссийской конференции «Современные проблемы водной токсикологии» (Борок, 2002), Международной конференции «Экологические проблемы бассейнов крупных рек – 3» (Тольятти, 2003), на 2-ом съезде токсикологов России (Москва, 2003), на Всероссийской научной конференции «Экологические, морфофизиологические особенности и современные методы исследования живых систем» (Казань, 2003), на конференции «Актуальные экологические проблемы Республики Татарстан» (Казань, 2003), на заседании Ученого Совета ФГНУ ГосНИОРХ (С.-Петербург, 2003), на итоговой научной конференции КГУ (Казань, 2004).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 141 страницах машинописного текста, включает 18 рисунков, 23 таблицы. Состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованных библиографических источников, включающего 182 ссылки на отечественные и зарубежные работы, и приложения (6 таблиц).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Обзор литературы посвящен анализу сорбционной способности и факторов формирования состава донных отложений, приводятся основные загрязняющие вещества донных отложений органического и неорганического происхождения. Описаны современные подходы в экотоксикологической оценке уровня загрязнения донных отложений, обобщены литературные данные по разработке нормативов загрязняющих веществ в донных отложениях США, Западной Европы и России.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной главе приведена характеристика Куйбышевского водохранилища. Обоснованы пункты наблюдения (створы) в акватории Куйбышевского водохранилища (рис. 1) для ведения экологического мониторинга донных отложений. Отбор проб воды, донных отложений (верхний 10-см слой) и бентоса про-

водили с использованием пробоотборника Молчанова и дночерпателя Петерсона на заранее установленных 24 створах (в трех вертикалях) и 33 отдельных станциях от верхнего до нижнего бьефа водохранилища, включая Камский отрог, в летне-осенние периоды 2000-2003 гг. Всего отобрано и исследовано около 250 проб воды, донных отложений, бентоса, выполнено более 4900 определений.

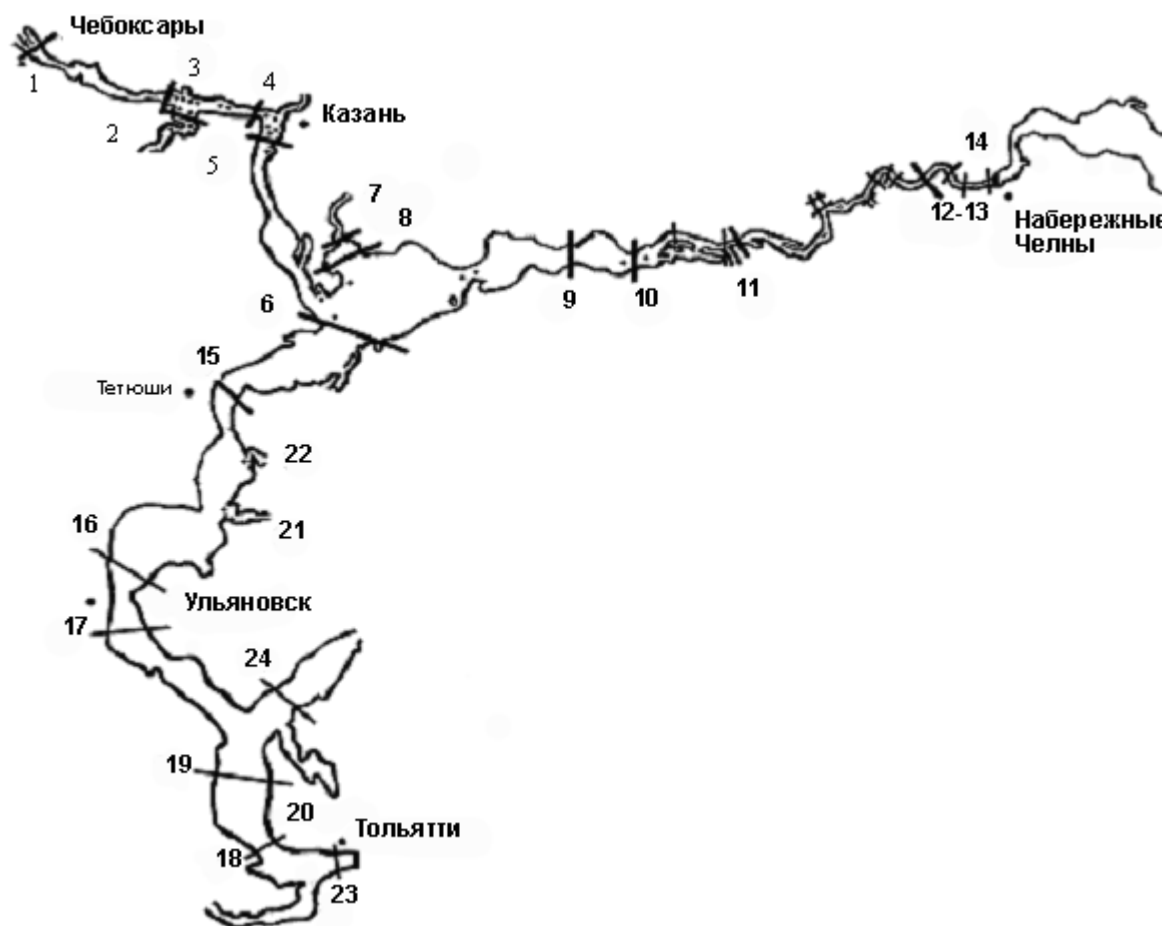


Рис. 1. Расположение мест отбора проб воды, донных отложений и бентоса (линиями отмечены 24 створа, точками – 33 станции).

В работе использовали унифицированные, либо стандартные методики гидрохимического анализа, пробоподготовки и определения элементов (Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Cd, Co, Hg, Fe, Mn и As), нефтепродуктов, пестицидов в пробах воды, донных отложений, биологических образцах (бентос), а также аттестованные растворы стандартных образцов (ГСО, ГСОМ, АРЗ-ПП-Рыб-4, АРЗ-ПП-Мяс-4). Количественное определение содержания металлов в бентосе, воде и донных отложениях проводили методом атомной абсорбции, пестицидов – хроматографически; алифатических, ароматических и полициклических углеводородов – методами ИК-, УФ- спектроскопии и флуориметрии соответственно.

Гранулометрический анализ донных отложений проводили пипеточным методом после удаления мешающих. О содержании органического вещества в донных отложениях судили по потерям при прокаливании (ППП). Определение содержания общего и растворенного органического углерода в воде проводили хроматографически.

Приведены методики токсикологического исследования донных отложений с помощью микробиотестов Thamnotoxkit FTM, Algatoxkit FTM, Protoxkit FTM, Rotoxkit FTM, *Paramecium caudatum* (24 час), на ракообразных *Daphnia magna*, личинках хирономид *Chironomus riparius*.

Статистическую обработку результатов проводили с использованием компьютерного пакета программы Statistica 6.0 и Origin 6.1.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Гранулометрическая характеристика, классификация и районирование донных отложений

На основании полученных результатов о гранулометрическом составе всех отобранных проб донные отложения Куйбышевского водохранилища отнесены к вторичным грунтам в соответствии с классификацией Курдина. Низкое содержание органического вещества во всех отобранных пробах донных отложений, определенное в виде ППП (<40 %), позволяет отнести их к группе неорганических отложений.

Применение кластерного анализа при анализе всего массива данных химического и гранулометрического анализов позволило идентифицировать 2 кластера (рис. 2), первый из которых включает следующие признаки: содержание песчаной (50 мкм) фракции, содержание металлов цинка, меди и никеля, второй – все остальные переменные (признаки). Анализ значений межкластерных и внутрикластерных расстояний, проведенный методами древовидной классификации (метод Уорда) и *k*-средних показал, что из всех рассмотренных признаков выделяется один в первом кластере – содержание песчаной фракции (50 мкм), что позволило положить данный признак в основу типизации донных отложений.

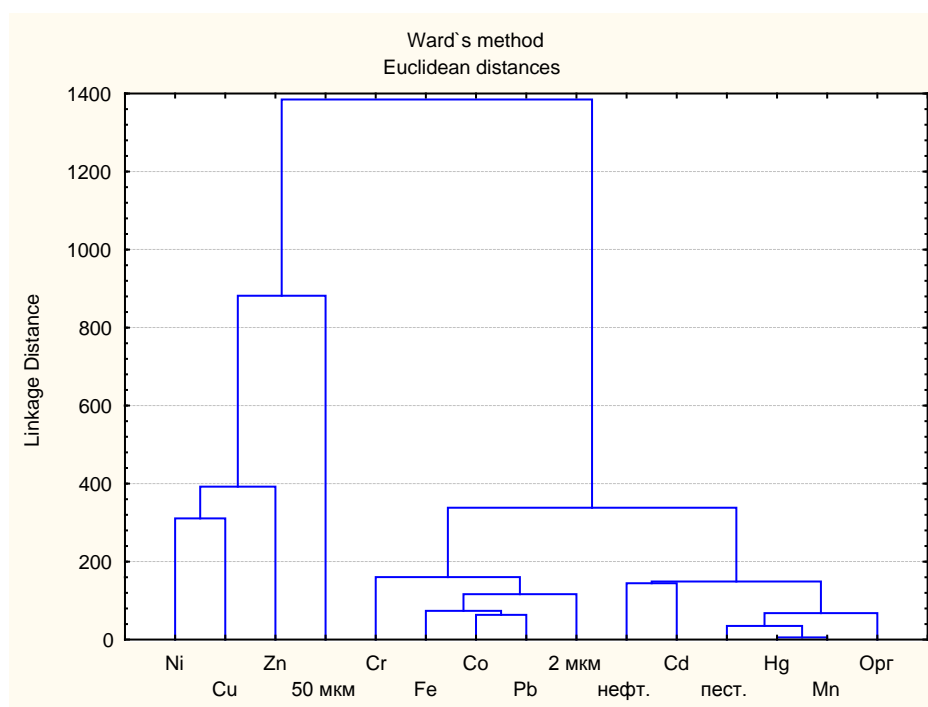


Рис. 2. Дендрограмма распределение признаков на кластеры.

По этому признаку все пробы были разделены (по Besten et al., 1995; Poorter et al., 1996) на две группы (рис.3): часть проб, содержащих более 50% данной фракции (условно названная «пески») и менее 50% («илы»).

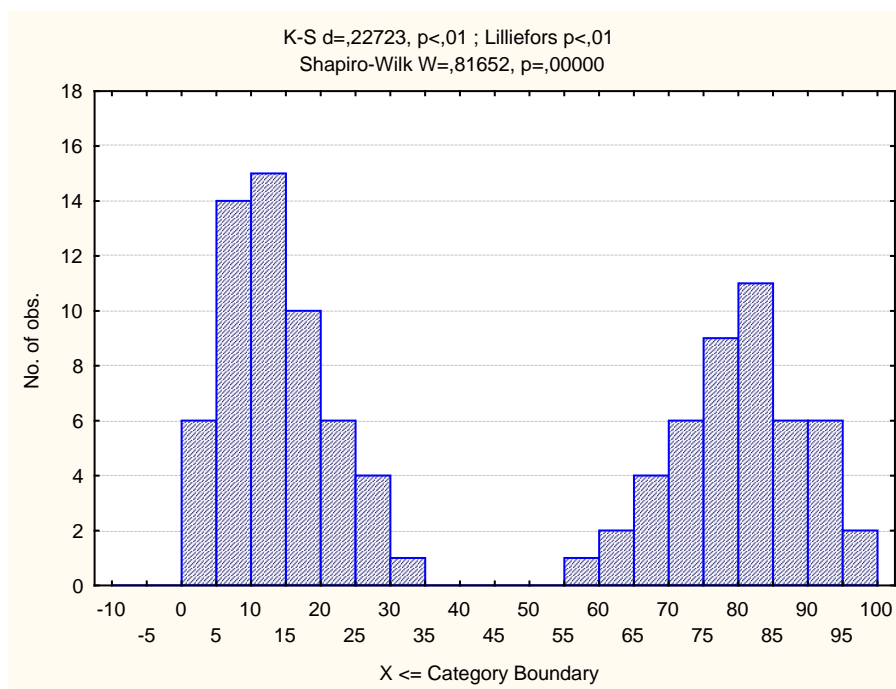


Рис. 3. Распределение проб по признаку «50 мкм».

Выявленные в работе тенденции пространственного распределения осадков водохранилища согласуются с результатами предшествующих грунтовых съемок Куйбышевского водохранилища 1961 (Широков) и 1983 гг. (Законнов).

3.2. Неорганические и органические токсиканты в донных отложениях

Металлы и мышьяк. Во всех пробах исследованных донных отложений экспериментально определено валовое содержание (C_{Me}) ряда металлов (Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Cd, Co, Hg) и As. Для выявления основных закономерностей формирования элементного состава исследованных донных отложений использован метод многопараметрового корреляционного анализа. Статистические показатели, приведенные в табл. 1, показывают, что в зависимости от природы металла и типа донных отложений закономерно изменяется относительный вклад механизмов связывания химических элементов на поверхности взвешенных частиц: сорбция на коллоидных частицах гидроксидов (линейная зависимость C_{Me} от содержания Fe); взаимодействие с комплексообразователями (линейная зависимость C_{Me} от содержания органического вещества); ионный обмен с алюмосиликатами глинистых частиц глинистых минералов (линейная зависимость между C_{Me} и относительным содержанием 2 мкм фракции). Для илистых донных отложений более характерны процессы адсорбции ионов металлов на поверхности оксидов и гидроксидов железа и марганца, а также их взаимодействие с комплексообразователями, нежели поглощение ионов металлов на границе вода - глинистые минералы, доминирующее в песчаных донных отложениях.

Таблица 1. Статистические показатели многопараметровых корреляционных зависимостей для донных отложений Куйбышевского водохранилища различного типа: $C_{Me}=a + b C_{Mn} + c C_{Fe} + d C_{ОВ} + f C_{Гл}$ (где C_{Me} - содержание элемента в мг/кг, C_{Mn} и C_{Fe} - содержание Mn и Fe в г/кг, $C_{ОВ}$ и $C_{Гл}$ – содержание органических веществ и глинистых веществ в % сух. массы).

Элемент ¹⁾	r / r _{крит}	a	b	c	d	f
Пески (n=96)						
Hg	0.83 / 0.20	$1 \cdot 10^{-3} \pm 0.5 \cdot 10^{-3}$		$1.32 \cdot 10^{-4} \pm 0.63 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3} \pm 0.18 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-4} \pm 1.23 \cdot 10^{-4}$
Cr	0.51 / 0.20				2.25 ± 0.74	1.29 ± 0.47
Cd	0.43 / 0.20	0.15 ± 0.12	0.48 ± 0.21	0.03 ± 0.02		
Cu	0.75 / 0.20			0.48 ± 0.12	0.42 ± 0.31	0.58 ± 0.22
Pb	0.45 / 0.20			0.33 ± 0.17		0.89 ± 0.31
Ni	0.74 / 0.20	6.32 ± 3.06		0.88 ± 0.39		4.73 ± 0.74
Co	0.49 / 0.20	2.03 ± 0.82		0.29 ± 0.10		0.47 ± 0.20
Zn	0.46 / 0.20	22.69 ± 3.58			4.63 ± 1.86	2.95 ± 1.19
Илы (n=64)						
Hg	0.83 / 0.25				$14 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	
Cr	0.60 / 0.25			0.68 ± 0.23	2.32 ± 1.36	
Cd	0.59 / 0.25		0.78 ± 0.41	0.05 ± 0.02		
Cu	0.78 / 0.25		7.00 ± 4.00	0.43 ± 0.17	1.98 ± 0.83	
Pb	0.69 / 0.25				3.13 ± 0.90	
Ni	0.58 / 0.25					12.37 ± 4.86
Co	0.61 / 0.25	6.80 ± 2.31		0.18 ± 0.09	1.19 ± 0.54	
Zn	0.56 / 0.25				18.46 ± 8.69	

Примечание. ¹⁾ Соответствующие зависимости для As статистически не значимы.

Выявлена общая тенденция к увеличению содержания валовых форм металлов при усилении сорбционных свойств донных отложений, что территориально приурочено к нижним плесам Куйбышевского водохранилища, устьевым участкам притоков р. Волги и Камы, а также зонам воздействия промышленных сбросов.

К загрязняющим веществам органического происхождения относятся нефтепродукты и пестициды, что обусловлено большим вкладом нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей промышленности и сельского хозяйства в экономику региона. Нефтепродукты (табл. 2). Преимущественное загрязнение алифатическими углеводородами, указывающее на относительно свежее нефтяное загрязнение, приурочено преимущественно к русловым станциям контроля, т.е. зонам воздействия водного транспорта (19 % проб). Преобладание растворенных ароматических углеводородов (16 % проб), способных мигрировать в водную толщу и представляющих угрозу токсического поражения планктона и рыб, а также обнаруживаемых в большинстве проб (75 %) трудно разлагаемых полициклических углеводородов отмечено в зонах воздействия очистных сооружений крупных городов и других организованных источников загрязнения. В заранее выбранных для характеристики фоновой уровня загрязнения створах аномально высоких уровней содержания нефтепродуктов отмечено не было. Здесь сохраняется общая тенденция к абсолютному увеличению загрязнения при увеличении содержания органического вещества в пробах донных отложений.

Таблица 2. Статистические параметры содержания нефтепродуктов и пестицидов в пробах донных отложений Куйбышевского водохранилища (сезон 2002г.).

Ингредиент	n ¹⁾	Содержание (мг/кг сухой массы)			
		Среднее	Миним.	Максим.	Медиана
Алифатические углеводороды	91	127,0	1,0	2883,0	31,0
Ароматические углеводороды	91	200,2	2,0	1695,0	35,0
Полициклические углеводороды	127	314,4	2,0	11750,0	51
Гексахлорбензол	36	0,008	0,0002	0,102	0,001
4,4-ДДЭ	11	0,001	0,0002	0,005	0,0004
4,4-ДДД	10	0,004	0,0004	0,028	0,0009
4,4-ДДТ	8	0,004	0,002	0,008	0,004
Алдрин	2	0,026	0,005	0,046	
ГХЦГ	65	0,079	0,003	0,320	0,050
Метафос	0				
2,4-Д	0				

Примечание. ¹⁾n – число проб донных отложений, в которых обнаружены органические токсиканты (из 130 исследованных проб донных отложений).

Около 50 % проанализированных проб донных отложений Куйбышевского водохранилища содержало пестициды (табл. 2). Данные пробы донных отложений относятся преимущественно к районам воздействия агропромышленного комплекса.

3.3. Влияние сорбционных свойств донных отложений на аккумуляцию металлов макрозообентосом (натурные эксперименты)

Большинство отобранных бентосных проб представляли собой мелких моллюсков. Особенно это характерно для песчаных донных отложений верхней части Куйбышевского водохранилища. В илистых донных отложениях бентосное сообщество было представлено более широким спектром организмов и анализу подвергались пробы, содержащие, помимо моллюсков, мягкий бентос, в состав которого входили личинки хирономид, а на некоторых станциях - хирономиды и олигохеты.

Содержание ряда металлов (Mn, Cu, Pb, Cr и Ni) в бентосных организмах в 2-10 раз превышает фоновое, отмечаемое (Леонова и др., 1998, 1999, 2000; Яковлев, 2002) для экологически чистых районов (без учета типа донных отложений) (рис. 4). Анализ содержания и степени накопления металлов в пробах макрозообентоса, проведенный отдельно для донных отложений разного типа, выявлено наличие тенденции к аккумуляции металлов в организмах, обитающих на песчаных донных отложениях с низкой сорбционной способностью.

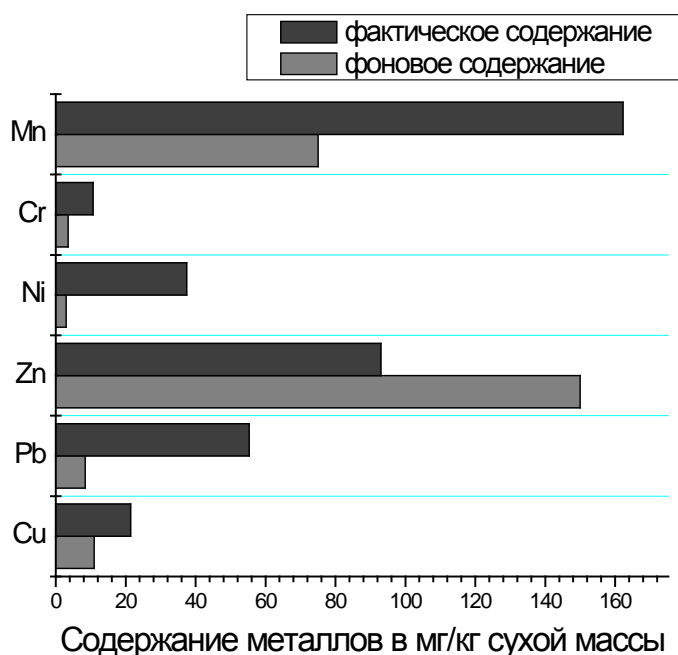


Рис. 4. Среднее содержание металлов в бентосе Куйбышевского водохранилища в сравнении с фоновым содержанием металлов в биообъектах, определенных для экологически чистых регионов.

3.4. Исследование биоаккумуляции металлов моллюсками в системе наддонная вода-донные отложения-макрозообентос в модельном эксперименте

Для подтверждения выявленной выше тенденции был проведен модельный эксперимент. Объектами лабораторного исследования послужили донные отло-

жения Куйбышевского водохранилища с различными сорбционными характеристиками (песок, ил); надосадочная вода и брюхоногие моллюски (типичный и массовый представитель бентоса водохранилища). Опыт проводили в двух вариантах: моделирование естественных условий с исходным фоновым содержанием (C_0) и с характерным для каждого металла максимальным содержанием ($C_{\text{макс}}$) металла в реальной среде для каждого типа донных отложений (табл. 3). Вариант 1 (C_0). Предварительно смесь вода-донные отложения (4:1) взмучивали на ротаторе (8 час.), отстаивали (12 час.) и вводили в систему брюхоногих моллюсков в пропорции (4:1:0,05 по массе), время экспонирования 10 дней. Вариант 2 ($C_{\text{макс}}$). Для моделирования условий с характерным для каждого металла максимальным содержанием ($C_{\text{макс}}$) металла в реальной среде для каждого типа донных отложений в аналогичную исходную смесь вода - донные отложения предварительно вносили металлы в виде водорастворимых солей. Оба варианта завершались спектральным анализом содержания металлов (Zn, Cu, Ni, Cr, Co, Pb) в исследуемых компонентах (вода, донные отложения и моллюски).

Таблица 3. Содержание металлов в различных компонентах модельной системы донные отложения - наддонная вода - моллюски ($C_{\text{до}}$, $C_{\text{м}}$ - мг/кг, $C_{\text{в}}$ - мг/л) и степень их поглощения (КБП) моллюсками.

Объект иссле- дования	<u>Co</u>		<u>Cr</u>		<u>Cu</u>		<u>Ni</u>		<u>Pb</u>		<u>Zn</u>	
C _{до}												
1)	C ₀	C _{макс}	C ₀	C _{макс}	C ₀	C _{макс}	C ₀	C _{макс}	C ₀	C _{макс}	C ₀	C _{макс}
Песок	4,47	14,4	2,88	14,4	0,96	12,7	1,10	10,4	0,55	13,1	89,6	141,5
Ил	2,37	73,5	2,03	62,9	19,3	59,8	2,96	93,4	6,2	46,4	229,8	276,4
C _в												
Песок	0,01	13,6	0,01	0,01	0,01	2,02	0,01	12,9	0,001	0,03	0,25	5,02
Ил	0,03	1,04	0,02	24,4	0,11	10,6	0,02	0,72	0,004	0,02	0,38	6,82
C _м												
Песок	<0,5	77,9	1,6	79,4	1,1	329,6	1,0	63,2	1,7	32,3	42,7	872
Ил	<0,5	21,4	0,9	102,8	0,7	92,7	0,9	10,0	0,1	6,8	35,2	708
КБП = C _м /C _{до}												
Песок	-	5,40	0,55	5,51	1,14	25,9	0,91	6,08	3,10	2,46	0,47	6,18
Ил	-	0,29	0,44	1,63	0,04	1,55	0,30	0,11	0,02	0,15	0,15	2,56

Примечание: ¹⁾ C_0 , $C_{\text{макс}}$ – пояснение в тексте.

На основе полученных данных были получены следующие закономерности. В первом варианте (C_0) наблюдается уменьшение содержания металлов в ряду $\text{Zn} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb}$ в песках и $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cr}$ в илах. Во втором варианте ($C_{\text{макс}}$) отмеченное соотношение их содержания в песках практически не изменилось, в илах большее поглощение отмечено для Ni, Co и Cr, содержание которых стало больше, чем Cu и Pb. В воде над песчаными донными отложениями (вариант $C_{\text{макс}}$) начинает преобладать Ni и Co, для которых показано слабое удерживание в песчаных донных отложениях. В воде и моллюсках в системе с илистыми донными отложениями начинает преобладать Cr, что может

быть связано с ограниченной сорбционной емкостью илов по отношению к этому элементу. Полученные данные свидетельствуют о возможности создания условий для ремобилизации хрома из донных отложений в районах с повышенным содержанием данного металла, что представляет реальную опасность увеличения его содержания в воде и накопления моллюсками.

Следует отметить, что как по абсолютному содержанию, так и по величинам КБП содержание металлов в моллюсках существенно выше в эксперименте с песками (табл. 3). Таким образом, полученные в модельном эксперименте результаты в целом подтверждают отмеченную для Куйбышевского водохранилища тенденцию увеличения степени накопления металлов в бентосных организмах, обитающих на песчаных донных отложениях.

3.5. Развитие и апробация подходов к определению региональных нормативов содержания металлов в донных отложениях водохранилищ

Для решения поставленной задачи использовали имеющийся массив литературных и собственных экспериментальных данных, а также оптимальное сочетание различных подходов для установления предельно допустимого уровня (ПДУ) содержания ряда металлов в донных отложениях разного типа на примере Куйбышевского водохранилища - крупнейшего в системе Волжского каскада.

Прежде всего, на базе собственных экспериментов и опубликованных литературных данных, полученных в период с 1993 по 2003 гг. (Волга: независимые исследования, 1994; Степанова, 1999; Степанова и др., 2000; Андреев и др., 2001; Иванов, 2001; Степанова и др., 2001; Анохина и др., 2002; Анохина и Говоркова, 2003; Степанова и др., 2003; Степанова и др., 2004), определены значения среднего содержания металлов в донных отложениях разного типа, которые могут рассматриваться как фоновые, характеризующие современный геохимический «фон» содержания металлов в илистых и песчаных донных отложениях. Поскольку любое нормативное содержание токсиканта имеет смысл, если оно не ниже фонового уровня, то приведенные в таблице 5 величины (метод 1) могут служить критерием для ориентации по значению нижней границы нормативного содержания металлов в донных отложениях разного типа.

Предлагаемая система включает также экспериментально-расчетный био-геохимический подход, основанный на учете миграционных потоков токсиканта в водном объекте и исследовании его распределения в системе донные отложения - взвешенное вещество - вода - биота, присущего конкретному водоему с его региональными особенностями (гидрологическими, биогеохимическими и т.п.) по принципу «равновесного» распределения (табл. 5) (DiToro et.al., 1987; Shea, 1988; DiToro, 1991; Van Der Kooij et.al., 1991; Wepener et.al., 2000). При этом предлагается учет двух механизмов воздействия загрязняющих веществ в составе донных отложений на гидробионтов (через качество воды) и на человека (через качество рыбы). Первый из них учитывается с помощью уравнения (1), описывающего взаимосвязь между концентрацией вещества в воде (C_B) и его содержанием в донных отложениях ($C_{ДО}$):

$$C_{ДО} = \frac{K_{ТВ} \cdot C_B}{K_{ТД}}, \quad (1)$$

где $K_{TB} = \frac{C_T}{C_B}$ - коэффициент (л/г) распределения токсиканта в системе взвешенное вещество–вода, зависящий, в том числе, и от природы токсиканта;

$K_{TD} = \frac{C_T}{C_{ДО}}$ - коэффициент переноса, определяющий распределение токсиканта в системе донные отложения - взвешенное вещество (отметим, что значение K_{TD} не может быть фиксированным, как это предлагается в литературе (Van Der Kooy et.al., 1991)), так как зависит от многих гидрологических, гидрохимических и др. факторов водной среды, факторов формирования химического и гранулометрического состава донных отложений).

Рассчитанные на основе экспериментов коэффициенты (K_{TD} и K_{TB}) имеют четкий физический смысл, согласуются с характером геохимического поведения элементов и могут быть с достаточной надежностью использованы для нахождения нормативов содержания химических элементов в донных отложениях.

Учет второго из перечисленных механизмов основан на выражении значения $C_{ДО}$ через параметры системы вода - биота – человек (2):

$$\tilde{N}_{\dot{A}\dot{I}} = \frac{\hat{E}_{\dot{O}\dot{A}} \cdot \tilde{N}_{\dot{D}}}{\hat{E}_{\dot{O}\dot{A}} \cdot \hat{E}_{\dot{A}\dot{I}}}, \quad (2)$$

где распределение токсиканта в системе вода - рыба выражено через биогеохимический показатель - коэффициент (КБП, л/кг) биологического поглощения ($КБП = \frac{C_P}{C_B}$) вещества мышцами рыбы (C_P).

Уравнения (1 и 2) позволяют рассчитать для каждого токсиканта два типа пороговых концентраций в донных отложениях: первый (водно-миграционный лимитирующий показатель вредности (ЛПВ)) - по наибольшей недействующей на гидробионтов концентрации токсиканта в воде и второй (транслокационный ЛПВ) - по способности вещества к накоплению в ихтиофауне (мышцы). В первом случае в расчетах были использованы ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Учитывая то, что рыбохозяйственные ПДК разрабатываются в серии токсикологических экспериментов для каждого элемента индивидуально, в данной работе использован фактор 0,01, призванный учесть действие металлов при их совместном присутствии (Chapman et. al., 1998; Guchte et. al., 1991), это значение можно рассматривать как величину, обратную коэффициенту запаса. Во втором случае использованы экспериментально полученные данные о концентрации (C_B) загрязняющего вещества в водной фазе, содержания (C_P) ряда металлов в мышцах промысловых рыб (Говоркова, 2004; Говоркова и др, 2004) и рассчитанные значения коэффициентов КБП. Результаты, полученные данным методом по обоим ЛПВ, сведены в таблицу 4.

Минимальная из двух пороговых рассчитанных концентраций ($C_{ДО}$ в табл. 4) для каждого металла предлагается за его нормативную концентрацию, оцененную расчетным методом (2 в табл.5), в донных отложениях исследуемого водного объекта. Как и следовало ожидать, лимитирующим искомую величину фактором является водно-миграционный ЛПВ, что объясняется общим относи-

тельно низким уровнем загрязнения ихтиофауны Куйбышевского водохранилища исследованными элементами, а, следовательно, и малыми значениями КБП.

Таблица 4. Нормативы содержания химических элементов в донных отложениях Куйбышевского водохранилища, определенные экспериментально-расчетным методом по различным лимитирующим показателям вредности (1-водно-миграционному и 2-транслокационному в ихтиофауну), и рекомендуемые значения ($C_{до}$).

Элемент	$K_{ТВ}$, л/г	КБП, л/кг	Норматив расчетный (мг/кг)		$C_{до}$ мг/кг
			1	2	
Cu	71	7,1	0,47	1866,70	0,47
Cd	33	57	0,22	7,70	0,22
Pb	459	53	30,60	1035,30	30,60
As	55	-	18,33	-	18,33
Zn	299	9478	19,93	503,16	19,93
Cr	280	24	37,33	1244,40	37,33
Co	237	230	15,60	286,00	15,60
Ni	210	6,2	14,00	4516,12	14,00
Hg	618	700	0,04	41,20	0,04

Для прогнозирования возможного синергического действия отмеченных в составе донных отложений загрязнений на биоту водоемов предлагаемая система нормирования дополнена токсикологическими исследованиями донных отложений Куйбышевского водохранилища и их водных вытяжек с применением тест-объектов, относящихся к различным трофическим уровням (водоросли, инфузории, коловратки, ракообразные, личинки хирономид). Математическая обработка результатов токсикологических лабораторных экспериментов (раздельно для песчаных и илистых проб водохранилища) позволила определить природно-обусловленные диапазоны концентраций, при которых выявлялось (верхний предел), либо отсутствовало (нижний предел значений токсического воздействия) достоверное отклонение от контроля по вышеуказанным критериям ни на одном из примененных тест-объектов, культивированных на донных отложениях различного типа. Верхний предел диапазона концентраций, при котором проявлялся токсический эффект, применительно к двум типам донных отложений приведен в табл. 5 (метод 3).

Сравнительный анализ нормативов содержания металлов в донных отложениях Куйбышевского водохранилища, полученных в данной работе с использованием различных методов (табл. 5), позволяет определить итоговые рекомендуемые для практического использования значения $ПДУ_{до}$, удовлетворяющие сформулированным в данной работе критериям: 1) норматив не должен быть ниже современного фоновый уровень, иначе его использование теряет всякий смысл; 2) норматив должен учитывать токсический эффект при совместном присутствии загрязняющих веществ в донных отложениях, а также возможность

миграции по пищевой цепи и накопления в ее высших звеньях; 3) норматив должен быть привязан к определенному типу донных отложений.

Таблица 5. Нормативы содержания (мг/кг) элементов в донных отложениях, определенные различными методами (1-геохимический; 2-экспериментально-расчетный; 3-токсикологический), и рекомендуемые предельно допустимые уровни содержания (ПДУ_{до}).

Элемент	1		2	3		ПДУ _{до}	
	песок	ил		песок	ил	песок	ил
Cu	4,80	19,97	0,47	<5,05	<31,72	5,0	32
Cd	0,55	1,10	0,22	<0,57	<2,20	0,6	2,2
Pb	4,28	17,06	30,60	<4,05	<17,68	4,3	18
As	- ¹⁾	-	18,33	-	-	-	-
Zn	23,62	60,05	19,93	<73,39	<104,67	73	105
Cr	6,43	23,27	37,33	<7,43	<56,33	7	37
Co	4,73	9,98	15,60	<4,98	<12,90	5	13
Ni	16,80	47,53	14,00	<21,34	<52,89	21	53
Hg	0,005	0,045	0,04	<0,005	<0,46	0,005	0,04

Примечание. ¹⁾ Прочерк означает отсутствие данных.

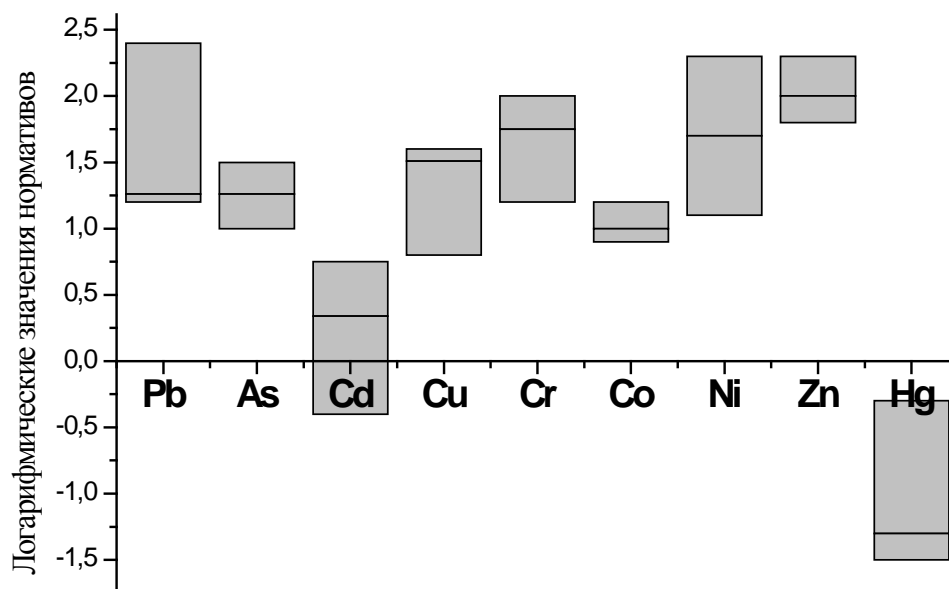


Рис.5. Нормативное содержание (ПДУ_{до} - горизонтальная линия) металлов и мышьяка в донных отложениях Куйбышевского водохранилища в сравнении с диапазоном значений опубликованных зарубежных нормативов для донных отложений пресноводных систем (в логарифмических координатах).

Обоснованные в данной работе нормативы качества донных отложений (ПДУ_{до}) носят региональный характер. Их достоверность подтверждается тем, что они хорошо вписываются в диапазон опубликованных нормативов для дон-

ных отложений пресноводных систем США, Канады, Нидерландов, Бельгии и ЮАР (рис.5). Таким образом, полученные на примере нормирования содержания металлов результаты свидетельствует о работоспособности предлагаемой системы нормирования качества донных отложений и могут быть встроены в общую систему отечественных эколого-токсикологических нормативов качества водных и рыбных ресурсов.

3.6. Определение предельно допустимого уровня содержания ряда органических веществ в донных отложениях водохранилища

Оптимальное сочетание различных методов в этой системе может изменяться в зависимости от природы химического загрязнения. Так, для соединений неприродного происхождения (органических ксенобиотиков) система нормирования может включать лишь экспериментально-расчетный метод с учетом различных лимитирующих показателей вредности или физико-химических свойств и токсичности соединений. Кроме того, система может включать также геохимический метод в случае масштабного загрязнения территории при возможности оценки регионального фона. Исключение из рассматриваемой системы нормирования токсикологических экспериментов в данном случае связано со сложностью интерпретации результатов в силу наложения токсических эффектов со стороны, как упомянутых ксенобиотиков, так и соединений природного происхождения в реальных образцах донных отложений.

Загрязнение донных отложений Куйбышевского водохранилища органическими токсикантами носит локальный характер и приурочено к конкретным источникам загрязнения, что не позволяет использовать для нормирования их содержания геохимический метод. Поэтому в основу нормирования содержания исследованных пестицидов и бенз(а)пирена в донных отложениях использован экспериментально-расчетный метод равновесного распределения. В связи с ограниченностью норм содержания органических токсикантов в рыбе и данных об интенсивности их биологического поглощения (КБП) процедура нормирования основывается на учете токсичности соединений (максимальная нетоксичная концентрация (NOEC) вещества в воде), а также физико-химических свойств (коэффициент (K_{ow}) распределения в системе октанол-вода, характеризующий способность накопления токсиканта в жировой ткани, а следовательно, и способность к накоплению в рыбе).

Допустимое значение ($C_{до}^i$) содержания токсиканта в донных отложениях по водно-миграционному ЛПВ описывается уравнением (3) (Van Der Kooij et al., 1991):

$$C_{до}^i = NOEC_i \cdot 0,5 f_{oc} \cdot K_{ow_i} 10^{-0,21}, \quad (3)$$

где f_{oc} - коэффициент, характеризующий содержание органического углерода во взвешенном веществе воды, используемый для учета региональных особенностей свойств воды, численно равный 0,15 и определенный по формуле

$f_{oc} = \frac{C_{OOU} - C_{POU}}{C_{\hat{A}\hat{A}}}$, где C_{OOU} - содержание общего органического углерода (мг/л); C_{POU} - содержание растворенного органического углерода (мг/л); $C_{BЗВ}$ - содержание взвешенных веществ в мг/л.

Для корректировки полученных данных с использованием NOEC введен поправочный коэффициент (0,01), который можно рассматривать как величину, обратную коэффициенту запаса.

Допустимое содержание ($C_{до}^i$) органических токсикантов в донных отложениях по транслокационному в ихтиофауну ЛПВ описывается уравнением (4) (Di Toro et.al., 1991).

$$C_{до}^i = (ПДК_p^i / КБП^i) 0,5 f_{OC} \cdot K_{OWi} 10^{-0,21}, \quad (5)$$

В таблице 6 представлены результаты расчетов величин $C_{до}^i$, полученные применительно к различным ЛПВ (1,2), а также рекомендуемые итоговые величины ПДУ_{до}ⁱ, определенные с использованием сформулированных выше критериев.

Таблица 6. Нормативы ($C_{до}$) содержания органических токсикантов в донных отложениях Куйбышевского водохранилища, рассчитанные экспериментально-расчетным методом, по различным ЛПВ (1-водно-миграционный, 2-транслокационный в ихтиофауну) и рекомендуемые предельно допустимые уровни содержания (ПДУ_{до}).

Токсикант	logK _{OW}	1		2			ПДУ _{до} (мг/кг)
		NOEC (моль/л)	C _{до} (мг/кг)	ПДК _p (мг/кг)	КБП	C _{до} (мг/кг)	
ДДТ	6,71	1,9· 10 ⁻¹⁰	0,15	0,3	4168694 ¹⁾	0,02	0,02
ДДЕ	6,76	1,74· 10 ⁻¹⁰	0,16	- ²⁾			0,16
ДДД	6,83	1,48· 10 ⁻¹⁰	0,14	-			0,14
ГХЦГ	3,85	1,41· 10 ⁻⁷	0,13	0,03	354 ¹⁾	0,03	0,03
Алдрин	5,66	2,19· 10 ⁻⁹	0,16	-			0,16
Гексахлорбензол	5,66	2,19· 10 ⁻⁹	0,10	-			0,10
Бенз(а)пирен	6,11	7,76· 10 ⁻⁹	0,11	-			0,11

Примечание. ¹⁾ Значение КБП для *Oncorhynchus*, *Salmo*, *Salvelinus* sp. (EPA-823-R-00001);

²⁾ Не нормируется (СанПИН 2.3.2.1078.01).

3.7. Оценка степени загрязнения донных отложений Куйбышевского водохранилища с привлечением предложенных нормативов

На основе всего массива полученных данных о содержании органических и неорганических токсикантов в пробах донных отложений исследуемого водохранилища рассчитаны соответствующие коэффициенты опасности ($K_o = C/ПДУ_{до}$), а также суммарные показатели загрязнения донных отложений в каждой из точек опробования, что позволило охарактеризовать пространственное распределение химического загрязнения донных отложений водохранилища.

Полиметаллическое загрязнение донных отложений отмечено в зонах техногенной нагрузки в районе городов Казани (ст. Ташевка), Чистополя, Ульяновска, а также в устьевых участках рек-притоков Свияги, Казанки, Меши, Майны, Черемшан, Усы, Утки, Бектяжки и в приплотинной части водохранилища (ст. Жигулиха). Исходя из показанной в данной работе тенденции к накоплению ме-

таллов в бентосе, обитающем на песчаных донных отложениях, вызывает тревогу повышенное содержание в песчаных отложениях ст. Тетюши высокотоксичных металлов Cd, Pb и Hg. Обращает на себя внимание также повышенное содержание Ni в трети проанализированных проб, что, возможно, связано с некоторыми особенностями геохимической провинции Волго-Камского региона (Озол, 1998).

Содержание хлорорганических пестицидов, главным образом, ГХЦГ, в концентрациях, превышающих предложенные в данной работе нормативы, отмечены на станциях, примыкающих к территориям с интенсивным сельскохозяйственным использованием. Наибольшие превышения характерны для ст. Камское Устье (10,7 ПДУ_{до}), устья р. Черемшан (6,7 ПДУ_{до}), ст. Ташевка (5 ПДУ_{до}), устья р. Меша (4,3 ПДУ_{до}), ст. Лаишево (4 ПДУ_{до}), а также в меньшей степени для ст. Вандовка (3,7 ПДУ_{до}), ст. Ундоры (2 ПДУ_{до}), ст. Веселая Поляна (1,7 ПДУ_{до}); 2,4 Д и фосфорорганические пестициды (метафос) в пробах донных отложений не обнаружены.

Оценка загрязнения донных отложений нефтепродуктами затруднена в связи с неработанностью соответствующих нормативов.

ВЫВОДЫ

1. Предложена и апробирована система экологического нормирования уровней содержания (ПДУ_{до}) органических и неорганических токсикантов в донных отложениях разного типа применительно к водохранилищам. Система включает оптимизируемую в зависимости от природы токсиканта совокупность различных методов (геохимический, экспериментально-расчетный, токсикологический) с учетом лимитирующих признаков вредности, а также критерии, которым должны удовлетворять рекомендуемые нормативы (не превышать фоновое содержание; учитывать токсический эффект при совместном присутствии загрязняющих веществ и тип донных отложений).

2. С привлечением методов кластерного анализа вся совокупность проб донных отложений поделена на две группы по наиболее значимому из выявленных факторов признаку – содержанию 50 мкм фракции: песчаные (>50%) и илистые (<50%). Проведен анализ основных тенденций распределения осадков по акватории водохранилища по типам, различающимся сорбционными свойствами.

3. Найдены многопараметровые зависимости между экспериментально определенными величинами содержания металлов (Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Cd, Co, Hg и Mn) и As в донных отложениях Куйбышевского водохранилища и параметрами, характеризующими их сорбционные свойства. Показано, что в зависимости от природы металла и типа донных отложений закономерно изменяется относительный вклад процессов связывания элементов (Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Cd, Co и Hg) на поверхности взвешенных частиц: сорбция на коллоидных частицах гидроксидов Fe и Mn, взаимодействие с комплексообразователями и поглощение алюмосиликатами глинистых минералов. Опасность миграции металлов в воду повышается при увеличении содержания в ней органических комплексообразователей.

вателей (Cu, Zn, Pb, Cr, Co и Hg в илах), а также при снижении pH в поровой воде (Cd, Ni, Cr, Cu, Co в илах и Cd, Ni, Cr, Cu, Co, Pb, Zn, Hg в песках).

4. Установлена взаимосвязь между содержанием тяжелых металлов (Zn, Cu, Pb, Ni, Co и Cr) в донных отложениях Куйбышевского водохранилища двух типов (пески и илы) и степенью поглощения металлов бентосными организмами в условиях натурных экспериментов и лабораторного моделирования. Степень аккумуляции металлов моллюсками в системе донные отложения – надосадочная вода - бентос в целом выше в песках, чем в илах. Песчаные донные отложения в условиях повышенной техногенной нагрузки становятся потенциальным фактором риска загрязнения для донного сообщества и водных ресурсов.

5. С использованием предложенной системы экологического нормирования качества донных отложений водохранилищ в условиях химического загрязнения и массива литературных и собственных экспериментальных данных рассчитаны региональные значения предельно допустимых уровней (ПДУ) содержания элементов (Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Cr, Co, Hg, As) и ряда органических поллютантов (ДДТ и его метаболиты, ГХЦГ, алдрин, гексахлорбензол, бенз(а)пирен) в донных отложениях Куйбышевского водохранилища с различными сорбционными свойствами (пески и илы). Предлагаемые нормативы ПДУ_{до} могут быть встроены в общую систему отечественных экологотоксикологических нормативов качества водных и рыбных ресурсов.

6. Показано, что в основе нормативов содержания токсичных элементов, определенных экспериментально-расчетным методом, лежит водномиграционный, а органических токсикантов – транслокационный в ихтиофауну лимитирующий признак вредности.

7. На основе всего массива полученных данных об уровне загрязнения песчаных и илистых отложений Куйбышевского водохранилища относительно предложенных нормативов ПДУ органическими (различными фракциями нефтепродуктов, хлор и фосфорорганическими пестицидами) и неорганическими (Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Cd, Co, Hg и As) токсикантами охарактеризовано пространственное распределение их химического загрязнения. Данные положены в основу электронной эколого-водохозяйственной карты Куйбышевского водохранилища (тематический слой «Донные отложения»).

- Выявлена общая тенденция к увеличению содержания валовых форм металлов при переходе от песков к илам; выявлены участки локальных техногенных аномалий.

- Загрязнение алифатическими углеводородами приурочено преимущественно к зонам воздействия водного транспорта; растворенными ароматическими и трудно разлагаемыми полициклическими углеводородами – к зонам воздействия организованных источников загрязнения.

- Содержание хлорорганических пестицидов (ДДТ и его метаболиты, ГХЦГ, алдрин, гексахлорбензол), обнаруженных в 50% проб донных отложений и приуроченных к сельскохозяйственным территориям, превышает региональные ПДУ в 1,7 – 10,7; 2,4 Д и фосфорорганические пестициды (метафос) не обнаружены.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи

1. Анохина О.К. Сорбционная способность и факторы формирования химического состава донных отложений Куйбышевского и Нижнекамского водохранилищ. Н.Ю.Степанова, В.З. Латыпова, О.К. Анохина, Р.Г. Таиров // Экологическая химия, 2003. Т.12, № 2.- С. 105-116.
2. Анохина О.К. Опасность загрязнения промысловых рыб Куйбышевского водохранилища тяжелыми металлами /Л.К. Говоркова, О.К. Анохина, Н.Ю. Степанова, О.Г. Яковлева, В.З. Латыпова// Безопасность жизнедеятельности, 2004. - №2. – С. 45-51.
3. Анохина О.К. Оценка уровня загрязнения донных отложений Куйбышевского водохранилища в местах повышенного антропогенного пресса методом триады /Н.Ю. Степанова, Л.К. Говоркова, О.К. Анохина, В.З. Латыпова// В сб.: "Актуальные проблемы водной токсикологии". – Борок, 2004. – С. 224-247.

Тезисы докладов

4. Анохина О.К. / Комплексное исследование донных отложений Куйбышевского водохранилища на территории Республики Татарстан. Н.Ю.Степанова, А.М.Петров, О.К.Анохина, В.З. Латыпова. // Тезисы докладов VII съезда Гидробиологического общества РАН. Калининград, 2001.- С.178-179.
5. Анохина О.К. / Тяжелые металлы как индикаторы уровня загрязнения Куйбышевского водохранилища. О.К.Анохина, Н.Ю.Степанова, В.З. Латыпова. // Фундаментальные и прикладные аспекты функционирования водных экосистем: проблемы и перспективы гидробиологии и ихтиологии в 21 в.: Тез. докл. – Саратов, 2001.- С. 338-339.
6. Анохина О.К. Характеристика уровня загрязнения донных отложений Куйбышевского водохранилища / О.К. Анохина, Л.К. Говоркова, Н.Ю. Степанова, В.З. Латыпова // Биоразнообразие и биоресурсы Среднего Поволжья и сопредельных территорий: Тез. докл. - Казань, 2002. – С. 103-104.
7. Анохина О.К. Сорбционная способность и уровень загрязнения донных отложений в пределах вод Республики Татарстан / Н.Ю. Степанова, В.З. Латыпова, О.К. Анохина, Л.К. Говоркова, Р.Г. Таиров // Современные проблемы водной токсикологии: Тез. докл. - Борок, 2002.- С. 25-26.
8. Анохина О.К. Уровень накопления токсикантов в различных компонентах водной экосистемы Куйбышевского водохранилища /О.К. Анохина, Л.К. Говоркова // Экологические проблемы бассейнов крупных рек – 3: Тез. докл. - Тольятти, 2003. – С. 12.
9. Анохина О.К. Личинки хирономид как тест-объект в токсикологических исследованиях /Л.К. Говоркова, Л.Б. Назарова, О.К. Анохина, Н.Ю. Степанова, В.З. Латыпова // 2 Съезд токсикологов России: Тез. докл. - М, 2003. – С. 79-80.
- 10.Анохина О.К. Токсикологическое исследование донных отложений на микробиотестах /Н.Ю. Степанова, О.К. Анохина, Л.К. Говоркова, В.З. Латыпова // 2 Съезд токсикологов России: Тез. докл. - М, 2003. – С. 245-246.

11. Анохина О.К. Влияние тяжелых металлов на макрозообентос /Л.К. Говоркова, О.К. Анохина // Экологические, морфофизиологические особенности и современные методы исследования живых систем: Тез. докл. - Казань, 2003. – С. 108-110.
12. Анохина О.К. Исследование донных отложений Куйбышевского и Нижнекамского водохранилищ /О.К. Анохина // Актуальные экологические проблемы Республики Татарстан: Тез. докл. – Казань, 2003.- С.72.